

PUBLICATION NUMBER : 06267594  
 PUBLICATION DATE : 22-09-94

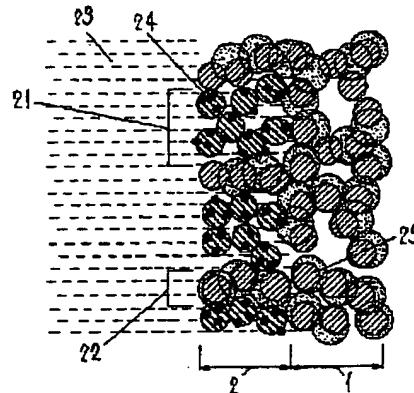
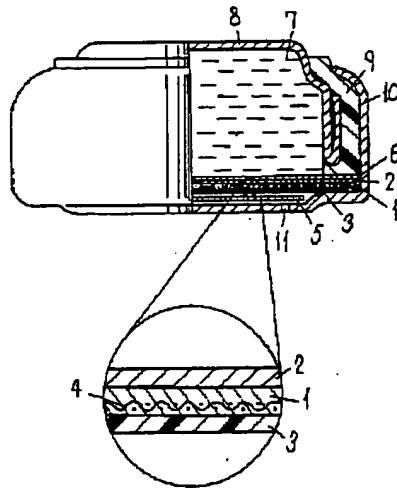
APPLICATION DATE : 15-03-93  
 APPLICATION NUMBER : 05053385

APPLICANT : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;

INVENTOR : YOSHIZAWA KOJI;

INT.CL. : H01M 12/06

TITLE : AIR BATTERY



**ABSTRACT :** PURPOSE: To provide an air battery exhibiting superior discharge characteristics by enhancing the collecting efficiency of an air electrode and by increasing a three-phase interface nearby a catalyst.

**CONSTITUTION:** In an air battery having a water repellent porous film 3, a catalytic layer 2 using oxygen as an active material, a separator 6, and a negative electrode 7 in the order from an outside in a battery jar having an air intaking hole 11 connected to outside air, a conductive water repellent layer 1 is pressed against the water repellent porous film 3 side of the catalytic layer 2. The catalytic layer 2 forms two parts of a hydrophilic part 21 comprising at least one of activated carbon, hydrophilic carbon fine powder, manganese oxide, and a metal catalyst; and a water repellent part 22 comprising carbon fine powder and a fluorine polymer. This configuration enhances the collecting efficiency of an air electrode to increase a three-phase interface nearby the catalyst, exhibiting superior discharge characteristics. In addition, the sealing property of the air electrode is enhanced to provide the air battery excellent in electrolyte leakage resistant characteristics.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-267594

(43)公開日 平成6年(1994)9月22日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
H 0 1 M 12/06

識別記号 庁内整理番号  
F

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平5-53385	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成5年(1993)3月15日	(72)発明者	内田 誠 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72)発明者	青山 裕子 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72)発明者	江田 信夫 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 小鍛治 明 (外2名) 最終頁に続く

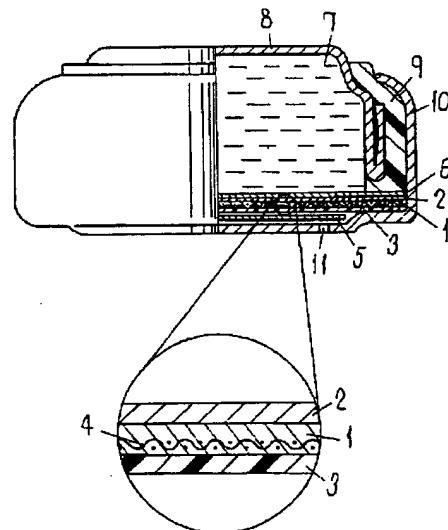
(54)【発明の名称】 空気電池

(57)【要約】

【目的】 空気極の集電効率を向上し、触媒近傍の三相界面を増大することによって、優れた放電特性を示す空気電池を提供することを目的とする。

【構成】 外気に通じる空気取り入れ孔11を有する電池容器内に、外側より順に撥水性多孔膜3、酸素を活物質とする触媒層2、セパレータ6、負極7を備える空気電池において、前記触媒層2の撥水性多孔膜3側に導電性撥水層1を圧着する。また、触媒層2が、活性炭、親水性炭素微粉末、マンガン酸化物、金属触媒の少なくとも1つからなる親水性部分21と炭素微粉末とフッ素重合体からなる撥水性部分22の2つの部分を形成する。この構成により、空気極の集電効率を向上し触媒近傍の三相界面を増大して、優れた放電特性を示しさらに、空気極のシール性が向上し耐漏液特性の優れた空気電池を提供することが可能となった。

1…導電性撥水層  
2…触媒層  
3…フッ素重合体多孔膜  
4…集電体



1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 外気に通じる空気取り入れ孔を有する電池容器内に、外側より順に撥水性多孔膜、酸素を活物質とする触媒層、セパレータ、負極を備える空気電池において、触媒層の撥水性多孔膜側に導電性撥水層を設ける空気電池。

【請求項 2】 導電性撥水層が炭素微粉末とフッ素重合体とからなる請求項 1 記載の空気電池。

【請求項 3】 フッ素重合体の含有率が触媒層、導電性撥水層、撥水性多孔膜の順に大きくなる請求項 1 記載の空気電池。

【請求項 4】 フッ素重合体の含有量が触媒層では 6 ~ 30 重量%、導電性撥水層では 30 ~ 80 重量% である請求項 1 記載の空気電池。

【請求項 5】 金属ネット等の集電体を導電性撥水層に圧着させてなる請求項 1 記載の空気電池。

【請求項 6】 外気に通じる空気取り入れ孔を有する電池容器内に、外側より順に撥水性多孔膜、酸素を活物質とする触媒層、セパレータ、負極を備える空気電池において、触媒層が、活性炭、親水性炭素微粉末、マンガン酸化物、金属触媒の少なくとも 1 つからなる親水性部分と炭素微粉末とフッ素重合体からなる撥水性部分の 2 つの部分で形成される空気電池。

【請求項 7】 上記触媒層の親水性部分と撥水性部分とがそれぞれ独立に作成され、混合されてなる請求項 6 記載の空気電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、酸素を活物質として用いるガス拡散電極であり、特に空気電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来の空気電池用の空気極は以下に示す製法および構成（特開昭 58-112276、特開昭 58-123674、特開昭 58-198872 の各号公報）である。触媒として活性炭、助触媒としてマンガン酸化物、導電材としてケッテンブラックまたはアセチレンブラックを用い、これらを十分に乾式混合した後、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素重合体の微粉末を含む水溶性の分散液を加えて十分に湿式混合する。この混合体をニッケルめっきを施したステンレスネット等の集電体に薄板状に加圧成型する。この成型体をポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素重合体の多孔膜に圧着し、触媒層、集電体層およびフッ素重合体多孔膜よりなる 3 層構造の空気極ができる。これを例えばボタン型の空気亜鉛電池の正極に用いる場合には、円形のパンチで打ち抜いて適当な大きさとする。また円筒型の空気亜鉛電池の正極に用いる場合には、この電極を適当な大きさの四角形に切り触媒層が内側に来るよう簡形にする。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記従来の空気極の構成では、第 1 に、集電ネットが直接にフッ素重合体多孔膜に圧着されるため、集電体のフッ素重合体多孔膜と接触した部分の集電機能がなくなる。第 2 に、触媒層が直接にフッ素重合体多孔膜に接着する部分では、フッ素重合体の撥水性により、触媒への電解液の供給が阻害される。そこで、特開昭 57-5272 号公報、特開昭 58-209072 号公報では、空気極の撥水性材料の濃度を集電体を中心として内側（負極側）より外側の部分を高めることによって、改善する提案がされている。しかしながらこれらの方では、最外層の部分に完全に撥水性を示す部分が形成されていないために長期貯蔵中または弱電流での放電中の毛管現象による電解液の漏液を止めることが困難である。さらに第 3 に、触媒層内部では、触媒が直接にフッ素重合体の粉末と混合されるため、触媒の一部がフッ素重合体に取り囲まれ、液相（電解液）、気相（酸素）、固相（触媒）からなる三相界面の形成が妨げられ、反応に寄与できなくなるなどの問題点があった。

【0004】 本発明は上記従来の課題を解決するもので、空気極の集電効率を向上し、触媒近傍の三相界面を増大することによって、優れた放電特性を示す空気電池を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 この目的を達成するため、本発明は、外気に通じる空気取り入れ孔を有する電池容器内に、外側より順に撥水性多孔膜、酸素を活物質とする触媒層、セパレータ、負極を備える空気電池において、前記触媒層の撥水性多孔膜側に導電性撥水層を設ける空気電池とする。また、触媒層が、活性炭、親水性炭素微粉末、マンガン酸化物、金属触媒の少なくとも 1 つからなる親水性部分と炭素微粉末とフッ素重合体からなる撥水性部分の 2 つの部分を形成する空気電池とする。

## 【0006】

【作用】 本発明の空気極を用いることによって、第 1 に、金属ネット等の集電体を導電性撥水層に圧着することによって、金属ネットの全面で集電が可能となり、電極の導電性が向上し電池の内部抵抗を減少させることができとなる。また、第 2 に触媒層が直接にフッ素重合体多孔膜に接着せず、導電性撥水層を介して圧着するため、フッ素重合体多孔膜の撥水性よりも導電性撥水層の撥水性が低くなる。したがって、圧着界面の触媒に接触するフッ素重合体が減少し触媒近傍への電解液の供給が可能となる。

【0007】 さらに、第 3 に触媒層内部を電解液の供給を目的とした親水性の部分と酸素の供給を目的とした撥水性の部分の 2 つの部分に機能を分割し、この 2 つの部分を触媒層内部に 3 次元的に高分散することによって、

三相界面を増大する。この構成を実現するために、触媒は親水性部分に配置し、触媒表面に極薄層の電解液層を形成させる。撥水性の部分は、あらかじめ独立に、集電機能をもたせる導電性カーボンと酸素供給路を確保し触媒層のバインダーとして機能させるためのフッ素重合体を適度の分量で混合させる。

## 【0008】

【実施例】以下、実施例によりさらに詳しく説明する。

【0009】(実施例1) 図1に、本発明のボタン型空気電池の構成を示した。図中の1は導電性撥水層である。本実施例においては以下の手順により作成した。炭素微粉末としてのアセチレンブラック10kgに対して水300kg、ボリオキシエチレン(10)オクチルフェニルエーテルよりなる界面活性剤(和光純薬工業(株)製商品名トリトンX-100)2kg、テトラフルオロエチレン(PTFE)ディスパージョンをPTFE重量として4.3~4.0kgを混合、攪拌した後、ろ過、乾燥し、粉碎工程を経て、高分散されたアセチレンブラックとフッ素重合体の混合粉末を得る。この粉末5kgに対してソルベントナフサ10kgを加えて混練し、ローラー延伸し、シートを得る。このシートを300℃で熱処理することによって、界面活性剤を除去し導電性撥水層シートとする。この方法により導電性撥水層のPTFE含有量が30~80重量%になる。

【0010】図中の2は酸素還元能を有する多孔質触媒層である。本実施例においては、マンガン酸化物、活性炭、ケッテンブラック、およびPTFE粉末を40重量%、30重量%、20重量%、および10重量%の割合で十分に混合した後、ローラー延伸し、シート状の触媒層を成型した。この触媒層シートと導電性撥水層シートとニッケルメッキを施したステンレスネットの集電体4、およびPTFE製多孔膜3を図1のように圧着し、例えばボタン型の空気亜鉛電池の正極に用いる場合には、円形のパンチで打ち抜いて適當な大きさとして、空気極を構成した。

【0011】図中の5は空気拡散紙、6はセパレータ、7はゲル状亜鉛負極である。ゲル状亜鉛負極は以下のようにして調整した。40重量%の水酸化カリウム水溶液(ZnOを3重量%含む)に3重量%のポリアクリル酸

ソーダと1重量%のカルボキシメチルセルロースを加えてゲル化する。次に、ゲル状電解液に対して重量比で2倍の亜鉛合金粉末を加えて混合し、ゲル状亜鉛負極とした。8は封口板、9はガスケット、10は正極ケース、11は空気取り入れ孔である。本実施例1のボタン型空気電池をAとした。

【0012】(実施例2)実施例1において、本発明の電解液の供給を目的とした親水性の部分と酸素の供給を目的とした撥水性の部分の2つの部分に機能を分割した触媒層を用いた以外は実施例1と全く同じである。図2は本発明の触媒層の断面を拡大した概念図を示す。図2を用いて、本発明の構成を以下に説明する。図2中の2は本発明の触媒層の構成を示し、21の親水性部分と22の撥水性部分を形成している。親水性部分は24の触媒付きカーボンからなり、例えば本実施例2ではマンガン酸化物、活性炭、およびケッテンブラックを十分に混合し触媒付きカーボンとする。

【0013】撥水性部分はPTFE付きカーボン25からなり、例えば本実施例2では以下の手順により作成した。炭素微粉末としてアセチレンブラック10kgに対して水300kg、界面活性剤(トリトンX-100)2kg、テトラフルオロエチレン(PTFE)ディスパージョンをPTFE重量として4.3~1.5kgを混合、攪拌した後、ろ過、乾燥し、粉碎工程を経て、高分散されたアセチレンブラックとフッ素重合体の混合粉末を得る。この混合粉末を300℃で熱処理することによって、界面活性剤を除去しPTFE付きカーボンとする。上記触媒付きカーボンとPTFE付きカーボンを重量比8:2~5:5に混合した後、ローラー延伸し、シート状の触媒層を成型した。この方法により触媒層のPTFE含有量が6~30重量%になる。本実施例2のボタン型空気電池をBとした。

【0014】(比較例)実施例1において、導電性撥水層を用いずに触媒層シートとニッケルメッキを施したステンレスネットの集電体、およびPTFE製多孔膜を圧着して空気極を作製した以外は実施例1と全く同じであるボタン型空気電池を従来例としてCとした。

## 【0015】

【表1】

電池種類	連続放電特性			耐漏液性		
	15Ω負荷	50Ω負荷	250Ω負荷	15Ω負荷	50Ω負荷	250Ω負荷
A	145	123	112	0	0	0
B	161	129	115	0	0	0
C	100	100	100	2	3	3

【0016】本発明の空気電池A、Bおよび従来例の空気電池Cの放電特性と耐漏液性を調べた結果を表1に示した。放電性能に関しては空気極の性能の影響が現れやすい比較的に低い抵抗での放電を行い、電池Cの放電時間を100として示した。耐漏液性に関しては各放電負荷で放電した電池を20℃、1ヶ月保存し、漏液している電池の個数を表に示した。このときの試験個数はそれぞれ10個とした。

【0017】放電特性において、本発明の電池Aは従来例の電池Cと比較して15Ω負荷放電で45%、50Ω負荷放電で23%、250Ω負荷放電で12%放電時間が増加した。放電時間が増加した原因として以下のことが考えられる。第1に、金属ネット等の集電体を導電性撥水層に圧着することによって、金属ネットの全面で集電が可能となり、電極の導電性が向上し電池の内部抵抗を減少させる。したがって、電池の放電電圧が増加した。また、第2に触媒層が直接にフッ素重合体多孔膜に接着せず、導電性撥水層を介して圧着するために、フッ素重合体多孔膜の撥水性よりも導電性撥水層の撥水性が低くなる。よって、圧着界面の触媒に接触するフッ素重合体が減少し触媒近傍への電解液の供給が可能となるために、触媒の反応面積が増大し、単位面積当たりの電流密度が減少した。したがって、低い抵抗負荷では放電電流が大きくなるので、低い抵抗負荷においてより効果が大きくなつたと考えられる。

【0018】本発明の電池Bは従来例の電池Cと比較して15Ω負荷放電で61%、50Ω負荷放電で29%、250Ω負荷放電で15%放電時間が増加した。放電時間が増加した原因として以下のことが考えられる。電池Cでは触媒が直接にフッ素重合体の粉末と混合されるためある割合の触媒がフッ素重合体に取り囲まれる。フッ素重合体に囲まれた触媒は、液相（電解液）、気相（酸素）、固相（触媒）からなる三相界面の形成が妨げられ反応に寄与できなくなる。しかし、電池Bの場合には、触媒層を電解液の供給を目的とした親水性の部分と酸素の供給を目的とした撥水性の部分の2つの部分に機能を

分割し、この2つの部分を触媒層内部に3次元的に高分散したことにより、触媒表面がフッ素重合体につぶされることなく、三相界面を増大した。その結果、放電時間が増加し、低い抵抗負荷においてよりその効果が大きくなつたと考えられる。

【0019】耐漏液性は、電池Cが各放電負荷において2~3割の漏液が見られたのに対して、本発明の電池A、Bでは漏液が見られなかった。耐漏液性が向上した原因として以下のことが考えられる。電池Cの場合には触媒層が集電用金属ネットを介してPTFE多孔膜に圧着されているために、触媒層とPTFE多孔膜との接着強度が小さい。よって、放電に伴って亜鉛が体積膨脹し、接合強度を弱め漏液を起こした。しかし、電池A、Bでは触媒層とPTFE多孔膜との間にさらに1層、導電性撥水層が存在し強固にそれぞれが圧着されているため漏液が生じなかつたと考えられる。

【0020】なお、実験値は代表値として示したが、フッ素重合体の含有重量が触媒層、導電性撥水層、撥水多孔膜の順に大きくなるように構成し、かつフッ素重合体の含有量が、触媒層では6~30重量%、導電性撥水層では30~80重量%の範囲であるならばほぼ同等の結果が得られた。また、触媒として、本実施例ではマンガン酸化物、活性炭、およびケッテンブラックの混合物を用いたが本発明の空気極の特徴は触媒の種類に限定されるものではなく種々の触媒に有効である。

#### 【0021】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、空気極の集電効率を向上し触媒近傍の三相界面を増大することによって、優れた放電特性を示す空気電池を提供することが可能となつた。さらに、空気極のシール性が向上し耐漏液性の優れた空気電池を提供できることが可能となつた。

#### 【図面の簡単な説明】

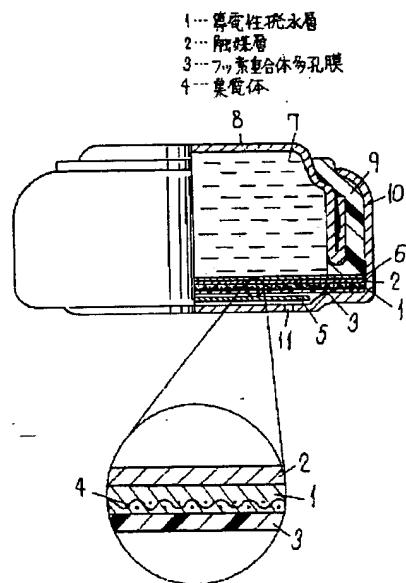
【図1】本発明の空気電池の断面図

【図2】本発明の触媒層の断面を拡大した概念図

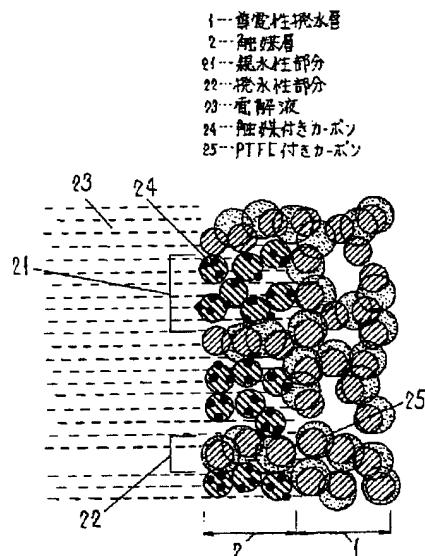
【符号の説明】

<p>7      1 導電性撥水層      2 触媒層      3 フッ素重合体多孔膜      4 集電体      5 空気拡散紙      6 セパレータ      7 負極      8 封口板</p>	<p>8      9 ガスケット      10 正極ケース      11 空気取り入れ孔      21 親水性部分      22 撥水性部分      23 電解液      24 触媒付きカーボン      25 PTFE付きカーボン</p>
--	---

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 芳澤 浩司  
 大阪府門真市大学門真1006番地 松下電器  
 産業株式会社内

THIS PAGE BLANK (USPTO)